

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 11 月 20 日 (20.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/095413 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07C 69/63, 67/14 (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目25番2号ブリヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/05442
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 28 日 (28.04.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 10 Nov 04  
特願2002-136183 2002 年 5 月 10 日 (10.05.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小土井 浩一 (KODOI, Kouichi) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県周南市新宮町1番1号 Yamaguchi (JP). 田中 慎司 (TANAKA, Shinji) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県周南市新宮町1番1号 Yamaguchi (JP). 吉留 俊英 (YOSHITOME, Toshihide) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県周南市新宮町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HALOGENOACETOXYADAMANTANE DERIVATIVES AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: ハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体及びその製造方法

(57) Abstract: The invention provides novel adamantane derivatives useful as modifiers or dry etching resistance improvers for photolithographic photoresists, intermediates for agricultural chemicals or drugs, or other various industrial chemicals; and a process for producing the same. Namely, the invention relates to halogenoacetoxyadamantane derivatives having halogeno- acetoxy on the adamantane skeleton; and a process for the production of halogenoacetoxyadamantane derivatives which comprises introducing a halogenoacetoxy group to adamantane either by reacting a hydroxyl group on adamantane skeleton with a halogenoacetyl halide or by converting such a hydroxyl group with a lithiating agent into a lithium-oxy group and then reacting the lithium-oxy group with a halogenoacetyl halide.

(57) 要約: フトリソグラフィー分野におけるフォトレジスト用樹脂の改質剤やドライエッチング耐性向上剤、農医薬中間体、その他各種工業製品用などとして有用な新規なアダマンタン誘導体、及びその製造方法を提供する。アダマンタン骨格にハロゲノアセトキシ基を有するハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体、及びアダマンタン骨格のヒドロキシル基にハロゲノ酢酸ハライドを反応させるか、又は該ヒドロキシル基にリチオ化剤を作用させて、リチウムオキシ基に誘導したのち、ハロゲノ酢酸ハライドを反応させ、ハロゲノアセトキシ基を導入するハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体の製造方法である。

WO 03/095413 A1

## 明 細 書

## ハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体及びその製造方法

技術分野

本発明は、新規なハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、本発明は、フォトリソグラフィ分野におけるフォトレジスト用樹脂の改質剤やドライエッチング耐性向上剤、農医薬中間体、その他各種工業製品用などとして有用な新規なハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体、及びこのものを効率よく製造する方法に関する。

背景技術

アダマンタンは、シクロヘキサン環が4個、カゴ形に縮合した構造を有し、対称性が高く、安定な化合物であり、その誘導体は、特異な機能を示すことから、医薬品原料や高機能性工業材料の原料などとして有用であることが知られている。例えば光学特性や耐熱性などを有することから、光ディスク基板、光ファイバーあるいはレンズなどに用いることが試みられている（例えば、特開平6-305044号公報、特開平9-302077号公報参照）。

また、アダマンタンエステル類を、その酸感応性、ドライエッチング耐性、紫外線透過性などを利用して、フォトレジスト用樹脂原料として、使用することが試みられている（例えば、特開平4-39665号公報参照）。

一方、近年、半導体素子の微細化が進むに伴い、その製造におけるリソグラフィ工程において、さらなる微細化が要求されており、したがって、KrF、ArFあるいはF<sub>2</sub>エキシマレーザー光などの短波長の照射光に対応したフォトレジスト材料を用いて、微細パターンを形成させる方法が

種々検討されている。そして、前記エキシマレーザー光などの短波長の照射光に対応できる新しいフォトレジスト材料の出現が望まれていた。

ところで、アダマンタノールとハロゲノ酢酸とのエステル化合物であるハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体は、分子中にアダマンタン骨格を有し、フォトレジスト用樹脂の改質剤などや、農医薬中間体などとして有用であることが考えられるが、これまで知られていない化合物である。

#### 発明の開示

本発明は、このような状況下で、フォトリソグラフィ分野におけるフォトレジスト用樹脂の改質剤やドライエッチング耐性向上剤、農医薬中間体、その他各種工業製品用などとして有用な新規なアダマンタン誘導体を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記用途に有用な新規なアダマンタン誘導体を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、アダマンタン骨格にハロゲノアセトキシ基が導入されてなるハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体は、文献未載の新規な化合物であり、その目的に適合し得ること、そして該化合物は特定のプロセスにより、効率よく製造し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

- (1) アダマンタン骨格にハロゲノアセトキシ基を有することを特徴とする ハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体、
- (2) ハロゲノアセトキシ基が、クロロアセトキシ基又はブromoアセトキシ基である上記(1)のハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体、
- (3) 2-ハロゲノアセトキシアダマンタン、2-アルキル-2-ハロゲノアセトキシアダマンタン、1-ハロゲノアセトキシアダマンタン、1-ハロゲノアセトキシ-3-ヒドロキシアダマンタン、1, 3-ビス(ハロゲノアセトキシ)アダマンタン又は1-ハロゲノアセトキシパーフ

ルオロアダマンタンである上記（１）、（２）のハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体、

（４） ２－アルキル－２－ハロゲノアセトキシアダマンタンである上記

（３）のハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体、

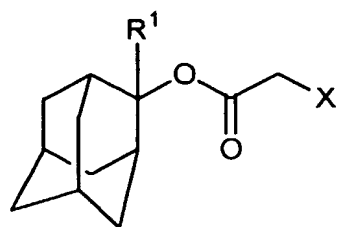
（５） １－ハロゲノアセトキシ－３－ヒドロキシアダマンタンである上記（３）のハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体、及び

（６） アダマンタン骨格のヒドロキシル基にハロゲノ酢酸ハライドを反応させるか、又は該ヒドロキシル基にリチオ化剤を作用させてリチウムオキシ基に誘導したのち、ハロゲノ酢酸ハライドを反応させ、ハロゲノアセトキシ基を導入することを特徴とするハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体の製造方法、

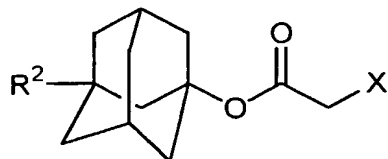
を提供するものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

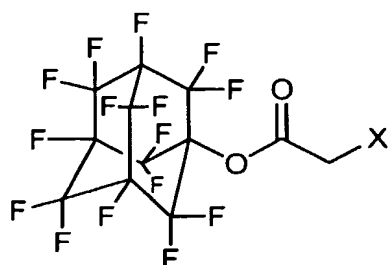
本発明のハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体は、アダマンタン骨格に、ハロゲノアセトキシ基を有する文献未載の新規な化合物であり、例えば一般式（Ⅰ－a）、（Ⅰ－b）、（Ⅰ－c）



… (I - a)



… (I - b)



… (I - c)

(式中、 $R^1$ は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基、 $R^2$ は水素原子、ヒドロキシル基又は $XCH_2COO-$ 基、 $X$ はハロゲン原子を示す。)

で表される化合物を挙げることができる。

前記一般式 (I - a) において、 $R^1$ のうちの炭素数1～10のアルキル基は、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよく、特に炭素数1～5の低級アルキル基が好ましい。このアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基などが挙げられる。

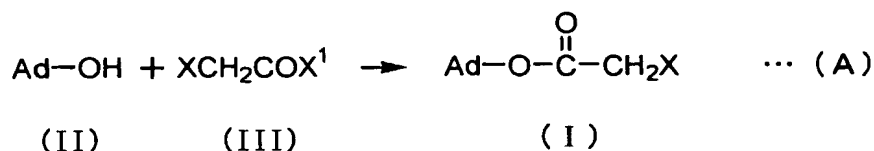
また、前記一般式 (I - a)、(I - b)、(I - c) において、 $X$ で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられるが、これらの中で塩素及び臭素が好ましい。

前記一般式 (I-a) で表されるハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体は、2-ハロゲノアセトキシアダマンタン又は2-アルキル-2-ハロゲノアセトキシアダマンタンであり、一般式 (I-b) で表されるハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体は、1-ハロゲノアセトキシアダマンタン、1-ハロゲノアセトキシ-3-ヒドロキシアダマンタン又は1, 3-ビス (ハロゲノアセトキシ) アダマンタンであり、一般式 (I-c) で表されるハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体は、1-ハロゲノアセトキシパーフルオロアダマンタンである。本発明においては、これらのハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体の中で、2-アルキル-2-ハロゲノアセトキシアダマンタン及び1-ハロゲノアセトキシ-3-ヒドロキシアダマンタンを好ましく挙げることができる。この2-アルキル-2-ハロゲノアセトキシアダマンタンの具体例としては、2-クロロアセトキシ-2-メチルアダマンタン、2-ブロモアセトキシ-2-メチルアダマンタン、2-クロロアセトキシ-2-エチルアダマンタンなどが挙げられる。また、1-ハロゲノアセトキシ-3-ヒドロキシアダマンタンの具体例としては、1-ブロモアセトキシ-3-ヒドロキシアダマンタンなどが挙げられる。

前記ハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体は、以下に示す本発明の方法により、効率よく製造することができる。

本発明のハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体の製造方法においては、二つの態様、すなわち (1) アダマンタン骨格のヒドロキシル基にハロゲノ酢酸ハライドを反応させる方法、及び (2) アダマンタン骨格のヒドロキシル基にリチオ化剤を作用させ、リチウムオキシ基に誘導したのち、ハロゲノ酢酸ハライドを反応させる方法がある。

前記 (1) の方法においては、例えば反応式 (A)



(式中、A d は置換基を有する若しくは有しないアダマンタン環、X<sup>1</sup> はハロゲン原子を示し、X は前記と同じである。)

に従って、アダマンタノール類 (II) とハロゲノ酢酸ハライド (III) とをエステル化反応させることにより、目的のハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体 (I) が得られる。なお、アダマンタノール類 (II) が、分子中に複数のヒドロキシル基を有する場合には、そのヒドロキシル基の一部又は全部に、ハロゲノ酢酸ハライド (III) を反応させることができる。

この反応において、原料の一つとして用いられるアダマンタノール類 (II) としては、例えば前記一般式 (I - a) で表される化合物の原料として、2-アダマンタノール、2-アルキル-2-アダマンタノール、一般式 (I - b) で表される化合物の原料として、1-アダマンタノール、1, 3-アダマンタンジオール、一般式 (I - c) で表される化合物の原料として、パーフルオロ-1-アダマンタノールなどを挙げることができる。

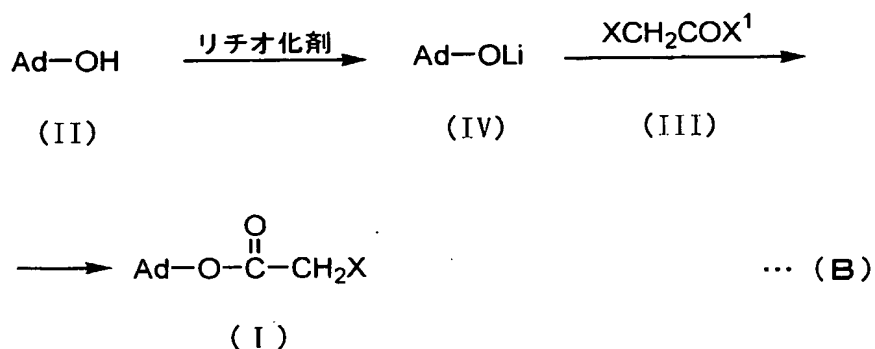
もう一つの原料として、用いられるハロゲノ酢酸ハライド (III) としては、例えばモノクロロ酢酸クロリド、モノクロロ酢酸フルオリド、モノクロロ酢酸ブロミド、モノブロモ酢酸クロリド、モノブロモ酢酸フルオリド、モノブロモ酢酸ブロミドなどが挙げられる。

この反応は、溶媒の存在下又は非存在下に、塩基触媒を用いて行うことができる。該塩基触媒としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、N, N-ジメチルアミノピリジン、N, N-ジメチルアニリンなどの有機塩基が好ましく、これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、溶媒を用いる場合には、該

溶媒としては、例えばジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

反応温度は、通常 $-78 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-78 \sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲で選定される。また、反応圧力は、通常 $0.1 \sim 10 \text{ MPa}$ の範囲で選定される。反応時間は、反応温度などの条件によって左右され、一概に決めることはできないが、通常1時間 $\sim$ 10日、好ましくは1時間 $\sim$ 3日程度である。溶媒を用いる場合の原料濃度としては、飽和溶解度以下であればよく、特に制限はないが、 $0.5 \sim 1.0$ モル/リットル程度が好ましい。

一方、前記(2)の方法においては、例えば反応式(B)



(式中、Ad、X及びX<sup>1</sup>は前記と同じである。)

に従って、アダマンタノール類(II)にリチオ化剤を作用させて、リチウムアダマンチルオキサイド類(IV)に誘導したのち、ハロゲノ酢酸ハライド(III)を反応させることにより、目的のハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体(I)が得られる。なお、アダマンタノール類(II)が、分子中に複数のヒドロキシル基を有する場合には、そのヒドロキシル基の一部又は全部に、リチオ化剤を作用させ、さらにハロゲノ酢酸ハライド(III)を

反応させることができる。

この反応において、原料の一つとして用いられるアダマンタノール類 (II) としては、前記 (1) の方法において説明したとおりである。これらに対応するリチウムアダマンチルオキシライド類 (IV) としては、リチウム 2-アダマンチルオキシライド、リチウム 2-アルキル-2-アダマンチルオキシライド、リチウム 1-アダマンチルオキシライド、ジリチウム 1, 3-アダマンチルジオキシライド、リチウムパーフルオロアダマンチルオキシライドなどが挙げられる。また、リチオ化剤としては、例えばリチウム金属、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムなどが挙げられる。

また、もう一つの原料として用いられるハロゲノ酢酸ハライド (III) としては、前記 (1) の方法で説明したとおりである。

リチウムアダマンチルオキシライド類 (IV) とハロゲノ酢酸ハライド (III) との反応は、溶媒の存在下に行われる。該溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサン、ペプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

反応温度は、通常  $-78 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $-78^{\circ}\text{C} \sim$  室温の範囲で選定される。また、反応圧力は、通常  $0.1 \sim 10 \text{ MPa (G)}$  の範囲で選定される。反応時間は、反応温度などの条件によって左右され、一概に決めることはできないが、通常 1 時間  $\sim$  10 日、好ましくは 1 時間  $\sim$  3 日程度である。原料濃度としては、飽和溶解度以下であればよく、特に制限はないが、 $0.5 \sim 1.0$  モル/リットル程度が好ましい。

このようにして、本発明のハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体を効率よく製造することができる。

得られた化合物の同定は、ガスクロマトグラフィー（GC）、液体クロマトグラフィー（LC）、ガスクロマトグラフィー質量分析（GC-MS）、核磁気共鳴分光法（NMR）、赤外分光法（IR）、融点測定装置などを用いて行うことができる。

### 実施例

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、仕込みから後処理及び保管まで、全ての操作は窒素気流下で行い、水分の漏れ込みを防止した。

〔実施例 1〕 2-クロロアセトキシ-2-メチルアダマンタンの製造  
三方コックを付けた100ミリリットル容器に、2-メチルー2-アダマンタノール4.67g（28.1ミリモル）とピリジン2.83ミリリットル（35.0ミリモル）を入れ、さらに乾燥テトラヒドロフラン30ミリリットルを加えて溶解させた。次いで、この溶液に、氷冷下でクロロ酢酸クロリド4.42g（39.2ミリモル）を含むテトラヒドロフラン溶液を、キャヌラーを用いて約15分間かけて滴下した。さらに、テトラヒドロフラン10ミリリットルでこの容器に残存したクロロ酢酸クロリドを洗い流し込んだ。室温にて約24時間反応させたのち、反応液に水300ミリリットルを添加して、反応を終了させた。

次に、得られた反応混合液を3回水洗後、ジエチルエーテル100ミリリットルで3回抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、次いで濃縮したのち、カラム（シリカを充填し、展開液として、ヘキサン：ジエチルエーテル＝容量比10：1を使用）により2-クロロアセトキシ-2-メチルアダマンタンの白色固体5.89g（20.5ミリモル）を分離精製し取り出した（収率72.8%）。

分光データを以下に示す。

・核磁気共鳴分光法 (NMR) :  $\text{CDCl}_3$

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz) : 1.57–2.31 (m、12 H)、  
1.65 (s、3 H)、4.02 (s、2 H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (68 MHz) : 22.37、26.62、27.30、  
32.97、34.56、36.18、38.06、41.95、89.  
82、165.69

〔実施例2〕 2-ブロモアセトキシ-2-メチルアダマンタンの製造  
三方コックを付けた100ミリリットル容器に、2-メチル-2-アダ  
マンタノール2.51 g (15.1ミリモル) とピリジン1.62ミリリ  
ットル (20.0ミリモル) を入れ、さらに乾燥テトラヒドロフラン30  
ミリリットルを加えて溶解させた。次いで、この溶液に、氷冷下でプロモ  
酢酸ブロミド6.01 g (30.2ミリモル) を含むテトラヒドロフラン  
溶液を、キャヌラーを用いて約15分間かけて滴下した。さらに、テトラ  
ヒドロフラン10ミリリットルでこの容器に残存したプロモ酢酸ブロミド  
を洗い流し込んだ。室温にて約24時間反応させたのち、反応液に水30  
0ミリリットルを添加して、反応を終了させた。

次に、得られた反応混合液を3回水洗後、ジエチルエーテル100ミリ  
リットルで3回抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、次いで  
濃縮したのち、カラム (シリカを充填し、展開液として、ヘキサン : ジエ  
チルエーテル = 容量比10 : 1を使用) により、2-ブロモアセトキシ-  
2-メチルアダマンタンの薄黄色固体0.61 g (2.12ミリモル) を  
分離精製し取り出した (収率14%)。

分光データを以下に示す。

・核磁気共鳴分光法 (NMR) :  $\text{CDCl}_3$

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz) : 1.55–2.30 (m、12 H)、  
1.63 (s、3 H)、3.80 (s、2 H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (68 MHz) : 21.97、26.49、26.99、  
32.77、34.41、35.99、37.92、65.03、89.  
28、165.32

〔実施例3〕 クロロ酢酸-2-エチル-2-アダマンチル (2-クロロ  
アセトキシ-2-エチルアダマンタン) の製造

三方コックを付けた50ミリリットル容器に、2-エチル-2-アダマ  
ンタノール1.00g (5.55ミリモル) とピリジン7.2ミリリット  
ル (8.90ミリモル) を入れ、さらに乾燥テトラヒドロフラン30ミリ  
リットルを加えて溶解させた。次いで、この溶液に、氷冷下でクロロ酢酸  
クロライド0.96ミリリットル (12.0ミリモル) を含むテトラヒド  
ロフラン溶液を、キャヌラーを用いて約15分間かけて滴下した。さらに、  
テトラヒドロフラン10ミリリットルでこの容器に残存したクロロ酢酸ク  
ロライドを洗い流し込んだ。室温にて約24時間反応させたのち、反応液  
に水300ミリリットルを添加して、反応を終了させた。

次に、得られた反応混合液を3回水洗後、ジエチルエーテル50ミリリ  
ットルで3回抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、次いで濃  
縮したのち、カラム (シリカを充填し、展開液として、ヘキサン：ジエチ  
ルエーテル=容量比10：1を使用) により、クロロ酢酸-2-エチル-  
2-アダマンチルの白色固体0.316g (1.23ミリモル) を分離精  
製し取り出した (収率22.2%)。

分光データを以下に示す。

・核磁気共鳴分光法 (NMR) :  $\text{CDCl}_3$

$^1\text{H}$ -NMR (270 MHz) : 0.81 (t,  $J=7.29$ , 3H)、  
1.57-2.39 (m, 14H)、2.20 (q,  $J=7.29$ , 2  
H)、4.04 (s, 2H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (68 MHz) : 6.74、24.76、27.02、3

2. 98、33.45、34.02、38.09、41.62、91.80、165.32 (C=O)

〔実施例4〕 ブロモ酢酸-3-ヒドロキシ-1-アダマンチル (1-ブロモアセトキシ-3-ヒドロキシアダマンタン) の製造

三方コックを付けた200ミリリットル容器に、1, 3-アダマンタンジオール0.673g (4.00ミリモル) とピリジン4.37ミリリットル (5.40ミリモル) を入れ、さらに乾燥ジオキサン100ミリリットルを加えて95℃まで加熱した。次いで、この溶液を50℃まで冷却し、ブロモ酢酸ブロミド0.35ミリリットル (4.00ミリモル) を含むジオキサン溶液を、キャヌラーを用いて加えた。室温にて約24時間反応させたのち、反応液に水300ミリリットルを添加して、反応を終了させた。

次に、得られた反応混合液を3回水洗後、ジエチルエーテル30ミリリットルで3回抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、次いで濃縮したのち、カラム (シリカを充填し、展開液として、ヘキサン：ジエチルエーテル＝容量比10：1を使用) により、ブロモ酢酸-3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの白色固体0.15g (0.519ミリモル) を分離精製し取り出した (収率13.0%)。

分光データを以下に示す。

・核磁気共鳴分光法 (NMR) : CDCl<sub>3</sub>

<sup>1</sup>H-NMR (270MHz) : 1.54-2.45 (m、14H)、3.28 (br、1H)、3.76 (s、2H)

<sup>13</sup>C-NMR (68MHz) : 31.12 (CH<sub>2</sub>)、34.51、39.56、43.69、48.59、70.31 (C)、82.69 (CH<sub>2</sub>)、83.35 (C)、165.71 (C=O)

#### 産業上の利用可能性

本発明のハロゲンアセトキシアダマンタン誘導体は、新規な化合物であ

って、例えばフォトリソグラフィ分野におけるフォトレジスト用樹脂の改質剤やドライエッチング耐性向上剤、農医薬中間体、その他各種工業製品用などとして有用である。

## 請 求 の 範 囲

1. アダマンタン骨格にハロゲノアセトキシ基を有することを特徴とするハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体。
2. ハロゲノアセトキシ基が、クロロアセトキシ基又はブromoアセトキシ基である請求項1記載のハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体。
3. 2-ハロゲノアセトキシアダマンタン、2-アルキル-2-ハロゲノアセトキシアダマンタン、1-ハロゲノアセトキシアダマンタン、1-ハロゲノアセトキシ-3-ヒドロキシアダマンタン、1, 3-ビス(ハロゲノアセトキシ)アダマンタン又は1-ハロゲノアセトキシパーフルオロアダマンタンである請求項1又は2記載のハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体。
4. 2-アルキル-2-ハロゲノアセトキシアダマンタンである請求項3記載のハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体。
5. 1-ハロゲノアセトキシ-3-ヒドロキシアダマンタンである請求項3記載のハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体。
6. アダマンタン骨格のヒドロキシル基に、直接ハロゲノ酢酸ハライドを反応させるか、又は該ヒドロキシル基にリチオ化剤を作用させて、リチウムオキシ基に誘導したのち、ハロゲノ酢酸ハライドを反応させ、ハロゲノアセトキシ基を導入することを特徴とするハロゲノアセトキシアダマンタン誘導体の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/05442

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C69/63, C07C67/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C69/63, C07C67/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Vasily A. Migulin et al., "Adamantane-Based Crystals with Rhythmic Morphologies", Langmuir, 2001, Vol.17, No.5, pages 1324 to 1327	1, 2, 6 4, 5
X A	JP 53-44539 A (Synthelabo), 21 April, 1978 (21.04.78), & DE 2743166 A1 & FR 2365341 A1	1-3, 6 4, 5
X A	JP 2000-131848 A (Fujitsu Ltd.), 12 May, 2000 (12.05.00), (Family: none)	1, 2, 6 4, 5
X A	JP 8-137107 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 31 May, 1996 (31.05.96), (Family: none)	1-3, 6 4, 5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 July, 2003 (29.07.03)

Date of mailing of the international search report  
19 August, 2003 (19.08.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C 0 7 C 6 9 / 6 3, C 0 7 C 6 7 / 1 4

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C 0 7 C 6 9 / 6 3, C 0 7 C 6 7 / 1 4

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)、REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	Vasily A. Migulin et al., 'Adamantane-Based Crystals with Rhythmic Morphologies', Langmuir, 2001, Vol. 17, No. 5, P1324-1327	1, 2, 6 4, 5
X A	JP 53-44539 A (シンセラボ) 1978. 04. 21 & DE 2743166 A1 & FR 2365341 A1	1-3, 6 4, 5
X A	JP 2000-131848 A (富士通株式会社) 2000. 05. 12 (ファミリーなし)	1, 2, 6 4, 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 07. 03

国際調査報告の発送日

19.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

穴 吹 智 子

4H

8413

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 8-137107 A(日本ゼオン株式会社) 1996. 05. 31(ファミリーなし)	1-3, 6 4, 5